

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

OHSIMA, Masataka  
Ohshima Patent Office  
Fukuya Bldg.  
3, Yotsuya 4-chome  
Shinjuku-ku  
Tokyo 160-0004  
JAPON

DEC 11 2001

|   |  |  |
|---|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)<br>29 November 2001 (29.11.01) |  |  |
| Applicant's or agent's file reference<br>G-4 (USO)              |  | IMPORTANT NOTICE   |
| International application No.<br>PCT/JP01/04101                 | International filing date (day/month/year)<br>17 May 2001 (17.05.01) | Priority date (day/month/year)<br>22 May 2000 (22.05.00) |
| Applicant<br>KABUSHIKI KAISHA UENO SEIYAKU OYO KENKYUSHO et al  |  |  |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AU,CA,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
29 November 2001 (29.11.01) under No. WO 01/89323

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br><br>J. Zahra |
| Facsimile No. (41-22) 740.14.35   | Telephone No. (41-22) 338.91.11    |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference

(if desired) (12 characters maximum) G-4 (USO)

Box No. I TITLE OF INVENTION

CRYSTALLINE MIXTURE SOLID COMPOSITION AND PREPARATION THEREOF

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KABUSHIKI KAISHA UENO SEIYAKU OYO  
KENKYUSHO

4-8, Koraibashi 2-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, OSAKA  
541-8543 JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐

all designated States

☒

all designated States except the United States of America

☐

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

UENO Ryuzo

10-27, Nangocho, Nishinomiya-shi, HYOGO  
662-0038 JAPAN

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐

all designated States

☐

all designated States except the United States of America

☒

the United States of America only

☐

the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒

agent

☐

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

OHSHIMA Masataka

OHSHIMA PATENT OFFICE, Fukuya Bldg.,  
3, Yotsuya 4-chome, Shinjuku-ku,  
TOKYO 160-0004 JAPAN

Telephone No.

03-3356-7565

Facsimile No.

03-3356-8826

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

**THIS** -----

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TABATA Akihiko

3-1-6-401, Higashitada Kawanishi-shi, HYOGO  
666-0122 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

HONDA Junya

Rm#502 Nishinomiyanajio-Windyhills-miharashinooka,  
2-29, Higashiyamada, Nishinomiya-shi, HYOGO  
669-1133 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

FURUKAWA Yojiro

4-4-2-203, Chuo, Itami-shi, HYOGO 664-0851 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

ARAI Sho

Uenoseiyaku-shikoryo 6,  
7-14, Takatsukacho, Nishinomiya-shi, HYOGO  
662-0066 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only  
☒ applicant and inventor  
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <b>AE</b> United Arab Emirates                  | <input type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> Albania                               | <input type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> Armenia                               | <input type="checkbox"/> <b>LT</b> Lithuania                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> Austria                               | <input type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AU</b> Australia                  | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> Latvia                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaijan                            | <input type="checkbox"/> <b>MA</b> Morocco                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnia and Herzegovina                | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> Republic of Moldova                       |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbados                              | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar                                |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgaria                              | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> Brazil                                |  |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> Belarus                               | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolia                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada                     | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> Switzerland and Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexico                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> China                                 | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> Norway                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CR</b> Costa Rica                            | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> New Zealand                               |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba                                  | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> Poland                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> Czech Republic                        | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> Germany                               | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> Romania                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> Denmark                               | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> Russian Federation                        |
| <input type="checkbox"/> <b>DM</b> Dominica                              | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> Sudan                                     |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonia                               | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> Sweden                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> Spain                                 | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> Finland                               | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovenia                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> United Kingdom                        | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovakia                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenada                               | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> Georgia                               | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tajikistan                                |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana                                 | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkmenistan                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambia                                | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> Turkey                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatia                               | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinidad and Tobago                       |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> Hungary                               | <input type="checkbox"/> <b>TZ</b> United Republic of Tanzania               |
| <input type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonesia                             | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> Israel                                | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> Uganda                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>IN</b> India                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> United States of America       |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> Iceland                               |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japan                      | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> Uzbekistan                                |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya                                 | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> Kyrgyzstan                            | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> Yugoslavia                                |
| <input type="checkbox"/> <b>KP</b> Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> <b>ZA</b> South Africa                              |
|  | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>KR</b> Republic of Korea                     |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan                            |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> Saint Lucia                           |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka                             |  |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ .....
- ☐ .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

| <b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>  |   | <input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.   |  |  |
|---|---|---|--|--|
| Filing date<br>of earlier application<br>(day/month/year)   | Number<br>of earlier application        | Where earlier application is:   |  |  |
|   |   | national application:<br>country  | regional application: *<br>regional Office | international application:<br>receiving Office |
| item (1)<br><br>22.05.00  | Patent<br>Application<br>No.2000-150343 | Japan   |  |  |
| item (2)  |   |   |  |  |
| item (3)  |   |   |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1) |   |   |  |  |
| <small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>   |   |   |  |  |
| <b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>  |   |   |  |  |
| <b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b><br><small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>  |   | <b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b><br>Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)  |  |  |
| ISA / JP  |   |   |  |  |
| <b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>  |   |   |  |  |
| This international application contains the following number of sheets:<br>request : 4<br>description (excluding sequence listing part) : 13<br>claims : 3<br>abstract : 1<br>drawings : 5<br>sequence listing part of description : 0<br>Total number of sheets : 26   |   | This international application is accompanied by the item(s) marked below:<br>1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet<br>2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney<br>3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any:<br>4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature<br>5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):<br>6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language):<br>7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material<br>8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form<br>9. <input type="checkbox"/> other (specify): |  |  |
| Figure of the drawings which should accompany the abstract:   |   | Language of filing of the international application: Japanese   |  |  |
| <b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>   |   |   |  |  |
| <small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>   |   |   |  |  |
| OHSHIMA Masataka, patent attorney   |   |   |  |  |

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| For receiving Office use only   |  |  |  |
| 1. Date of actual receipt of the purported international application:   |  | 2. Drawings:<br><br><input type="checkbox"/> received:<br><br><input type="checkbox"/> not received: |  |
| 3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: |  |  |  |
| 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):  |  |  |  |
| 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP   |  | 6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.             |  |

|   |  |
|---|--|
| For International Bureau use only                               |  |
| Date of receipt of the record copy by the International Bureau: |  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                              |   |                         |
|------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 G-4 (USO). | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)<br>及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JPO1/04101     | 国際出願日<br>(日.月.年) 17.05.01                               | 優先日<br>(日.月.年) 22.05.00 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>株式会社上野製薬応用研究所 |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>1</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>1</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JICSTファイル(JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | EP 152779 A2 (BAYER AG) 28.8月.1985(28.08.85)<br>& DE 3403973 A & JP 60-181094 A & US 4684720 A       | 1-12             |
| A               | EP 625578 A1 (SUEDZUCKER AG) 23.11月.1994(23.11.94)<br>& AU 9461940 A & JP 07-051079 A & US 5578339 A | 1-12             |
| A               | JP 07-241174 A (MITSUI SUGAR CO. LTD.) 19.9月.1995(19.09.95)<br>(ファミリーなし)                             | 1-12             |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.07.01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上條 肇



4B

3037

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

THIS PAGE BLANK (USPTO)



| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 62-148496 A (MITSUI SEITO) 2.7月.1987(02.07.87)<br>(ファミリーなし)  | 1-12             |
| A                     | SCHIWECK.H. Palatinit®-Herstellung, technologische<br>eigenschaften und analytik palatinithaltiger lebensmittel.<br>Alimenta 1980, Vol.19, No.1, pages 5-16 | 1-12             |

**THIS PAGE BLANK (USERFO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 29 日 (29.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/89323 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A23L 1/09, 1/236, C13F 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04101
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 17 日 (17.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-150343 2000 年 5 月 22 日 (22.05.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
上野製薬応用研究所 (KABUSHIKI KAISHA UENO  
SEIYAKU OYO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒541-8543 大  
阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上野隆三 (UENO,  
Ryuzo) [JP/JP]; 〒662-0038 兵庫県西宮市南郷町10-27
- (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒  
160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大  
島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: SYRUP-CONTAINING COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 含蜜結晶組成物およびその製造法

(57) Abstract: Syrup-containing compositions which contain  $\alpha$ -D-glucopyranoside-1,1-mannitol (GPM),  $\alpha$ -D-glucopyranoside-1,6-sorbitol (GPS-6) and a small amount of  $\alpha$ -D-glucopyranoside-1,1-sorbitol (GPS-1). These syrup-containing compositions can be obtained as scale-type crystals obtained by mixing a solid composition or an aqueous solution containing 50 to 80% by weight of GPM, 1 to 50% by weight of GPS-6 and 0.01 to 20% by weight of GPS-1 with a hydrophilic solvent, separating the solid matters from the liquid and then eliminating moisture and the solvent from the solid matters.

(57) 要約:

$\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール (GPM)、 $\alpha$ -D-グルコ  
ピラノシド-1, 6-ソルビトール (GPS-6) および少量の $\alpha$ -D-グルコ  
ピラノシド-1, 1-ソルビトール (GPS-1) を含有する含蜜結晶組成物お  
よびその製造方法。

上記含蜜結晶組成物は、50～80重量%のGPM、1～50重量%のGPS  
-6および0.01～20重量%のGPS-1を含有する固体状組成物または水  
溶液を、親水性溶媒と混合し、固形分と液体とを分離し、固形分から水分および  
溶媒を除去することによって製造される、含蜜結晶組成物を鱗片状の結晶として  
得ることができる。

WO 01/89323 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 含蜜結晶組成物およびその製造法

## 5 技術分野

本発明は、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールを含有し、場合によりさらに少割合の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する含蜜結晶組成物およびその製造方法に関する。

## 10 従来の技術

従来から虫歯の原因とならない低カロリー of 甘味料の一つとして還元イソマルチュロース（還元パラチノース）が知られている。還元イソマルチュロースは、蔗糖を原料とし、転移酵素によりイソマルチュロース（パラチノース）を作り、イソマルチュロースに水素添加することによって得られる2糖の糖アルコールの混合物、すなわち $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール（以下GPM）とその異性体である $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトール（以下GPS-6）のほぼ等モル混合物である。

還元イソマルチュロースは、蔗糖に似た良質の甘味を示し、低吸湿性、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性、打錠性・造粒性等の加工特性に優れるほか、低カロリー、非う蝕原性、インスリン非刺激性等の生理特性も有しており、非常に有用な甘味料として知られている。

還元イソマルチュロースの結晶化方法としては、H. Schiweckの報文（Alimenta, 19, 5-16, 1980）に煎糖法が記載されている。しかし、この方法は工程が極めて複雑である点、および煎糖、助晶、遠心分離の繰返し工程により、エネルギーの消費が大きく、製品コストが上昇する点が問題であった。

特開昭60-181094号公報には、固形分約80%の還元イソマルチュロース水溶液を真空結晶化装置中で結晶化する方法が記載されている。しかし、こ

の方法も真空結晶化装置という特別な装置を用いる必要があり、しかも回分式であるため製品の製造効率が悪く、実用的ではなかった。

特開昭62-148496号公報には、種結晶を用いた捏和粉碎法による還元イソマルチュロースの結晶化方法が記載されている。この方法は還元イソマルチュロース成分のうち、主にGPM成分を結晶化させたものである。すなわち、還元イソマルチュロースの水分含量を、5%を超え20%以下の範囲に調整し、液温を水分量に応じて50～90℃以上の範囲に保ち、種結晶を加えて捏和し、捏和物を室温付近まで冷却固形化せしめた後、乾燥、粉碎して結晶化還元イソマルチュロースの粉末を得るものである。しかし、この製法で得られる混練物は粘着性が強いため加工上（粉碎性）に問題がある他、冷却・乾燥に長時間を要するため流通上（ケーキング、微生物繁殖）の問題点も有していた。

また、蔗糖に転移酵素を作用させるとイソマルチュロース以外にトレハロース（ $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-フラクトース）が生成されることも知られている。通常、還元イソマルチュロースを製造する際には、晶析分離によりイソマルチュロースのみを得た後、残りのトレハロースを含む混合物は廃棄されたり低価格で処分されている。トレハロースは水素添加を行うことにより、GPMと $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトール（以下GPS-1）となることが判っている。すなわち、蔗糖を原料とし、転移酵素を作用させ、得られた混合物に水素添加を行うとGPM、GPS-6およびGPS-1を含有する混合物を得ることができる。このような混合物を得る方法として、特開平7-51079号公報に記載の方法が知られている。この方法は、第一段階として蔗糖の転移反応、第二段階として未反応の蔗糖の除去、第三段階として触媒存在下での水素添加反応の組合せからなるものである。その固形化に関しては、水分を蒸発させ、凝固させたものを擦り潰ぶした微粒の生成物が記載されている。しかしながら、該生成物は非晶質でガラス状の固体であり、吸湿性が高く、取り扱いが不便である他、流通過程で磨損しやすいという欠点があった。一般に含蜜結晶中の蜜部分（本発明におけるGPS-1や残存している糖類）の含有量が多いと吸湿性が高くなり取り扱いが不便となるため、これらの含有量が少なく取り扱い

性に優れかつ低コストで製造できる含蜜結晶組成物が望まれていた。

#### 発明の開示

本発明の目的は、極めて短時間に、小さな設備でかつ省力化しやすく、手間のかからない方法で、吸湿性が殆ど無く、取り扱いが容易で、溶解しやすい、G P  
5 MおよびG P S - 6、場合によりさらに少量のG P S - 1を含有する含蜜結晶組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の上記含蜜結晶組成物を製造する工業的に有利な方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

10 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0.01~1.99重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する含蜜結晶組成物（ただし、上記重量%は $\alpha$ -D-グルコ  
15 ピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールの合計重量を基準とする）（以下、本発明の第1含蜜結晶組成物ということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソ  
20 ルビトールを含有する鱗片状の含蜜結晶組成物（以下、本発明の第2含蜜結晶組成物ということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、50~80重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、1~50重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0.01~20重量%の $\alpha$ -  
25 D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する組成物を混練機に供給し、混練・冷却することによって製造された組成物を、親水性溶媒と混合し、固形分と液体とを分離し、固形分から水分および溶媒を除去することを特徴とする含蜜結晶組成物の製造方法（ただし、上記重量%は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-

1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールの合計重量を基準とする)  
(以下、本発明の第1製造法ということがある)によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、50~80  
5 重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、1~50重量%の  
 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0~20重量%の $\alpha$ -  
D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する水溶液を、親水性溶媒  
と混合し、生成した沈殿物と液体とを分離し、沈殿物から水分および溶媒を除去  
することを特徴とする含蜜結晶組成物の製造方法(ただし、上記重量%は $\alpha$ -D  
10 -グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1,  
6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールの合  
計重量を基準とする)(以下、本発明の第2製造法ということがある)によって達  
成される。

#### 図面の簡単な説明

15 図1は、実施例3で得られた含蜜結晶組成物の電子顕微鏡による図面(500  
倍)である。

図2は、実施例3で得られた含蜜結晶組成物の電子顕微鏡による図面(1, 0  
00倍)である。

図3は、組成物Xの電子顕微鏡による図面(500倍)である。

20 図4は、組成物Xの電子顕微鏡による図面(1, 000倍)である。

図5は、組成物Yの電子顕微鏡による図面(500倍)である。

図6は、組成物Yの電子顕微鏡による図面(1, 000倍)である。

図7は、実施例2で得られた含蜜結晶組成物のX線回折図である。

図8は、組成物XのX線回折図である。

25 図9は、組成物YのX線回折図である。

図10は、含蜜結晶組成物の示差走査熱量分析図である。

#### 発明の好ましい実施の形態

以下、本発明について詳述する。まず、本発明の第1製造法および第1含蜜結



晶組成物について説明する。

第1製造法では、上記のとおり、50～80重量%のGPM、1～50重量%のGPS-6および0.01～20重量%のGPS-1を含有する混合物を固形化したものが原料として用いられる。

- 5      かかる原料としては、例えば蔗糖に転移酵素を作用させ、得られたイソマルチュロースとトレハルロースの混合物に水素添加することによって製造された混合溶液を固体化することにより製造された含蜜結晶組成物が用いられる。第1製造法では、これを親水性溶媒と混合し、固形分と液体とを分離し、固形分から水分および溶媒を除去することにより本発明の含蜜結晶組成物が製造される。

- 10      水素添加前のイソマルチュロースとトレハルロースの好ましい含有量は、イソマルチュロースが5～100重量%、トレハルロースが0～95重量%である。

本発明の含蜜結晶組成物は、上記のごとく、水素添加前に、蔗糖から異性化反応により製造されたイソマルチュロースおよびトレハルロースを含有する混合物から製造されるが、その際に原料となる混合物から不純物を分離してもよい。

- 15      転移酵素としては、イソマルチュロースを製造する際に通常使用されている菌または菌より抽出された酵素、あるいはこれらの固定化物が使用され、例えばプロタミノバクター属、セラチア属、エルヴィニア属、クレブシエラ属、シュードモナス属、アグロバクテリウム属、ロイコノストック属等に属する菌が用いられる。

- 20      GPM、GPS-6およびGPS-1の混合溶液を混練装置を用いて固体化する場合、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出機（混練装置）に供給し、混練・冷却後、多孔板を通して押出し、押出された成型物を冷却後に粉碎することによって粉末状の含蜜結晶組成物として固体化するのが好ましい。

- 25      その際、上記混合溶液は、流動性が高い方が取り扱いやすい点や、マグマを形成させる上での調節のしやすさ等を考慮して、70～140℃程度で供給するのが好ましく、90～130℃程度がより好ましい。その際にマグマを形成させるための冷却部分の温度は、発生する結晶化熱を除去できる温度に調節すればよく、100℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。

混練装置への混合溶液の供給速度は、使用する混練装置の種類や能力によって異なるが、例えば（株）栗本鐵工所製、KRCニーダー（2S）を使用した場合は、2～50kg/hr程度の速度で供給すればよい。

- 5 本発明の含蜜結晶組成物を製造する際、原料組成物と共に種結晶を用いてもよいが、その際に使用する種結晶としては、混練装置内部でGPM, GPS-6, GPS-1の混合溶液が結晶化するものであればよく、例えば原料の混合溶液と同程度のGPM/GPS-6/GPS-1組成を有する結晶粉末あるいは本発明により製造された含蜜結晶組成物をリサイクルしたものが使用できる。また、種結晶を添加する速度は、0.1～25kg/hr程度の速度で添加するのが好ましい。
- 10 添加量は特に制限されないが、結晶化速度やコスト面を考慮すると、原料に対し通常2～50重量%程度、好ましくは5～40重量%程度である。

- 本発明で使用可能な混練装置は、連続式、バッチ式のいずれでも使用できるが、閉鎖型で混練・冷却が同時にでき、混練・冷却後、排出口から連続的に押出すことができるものが好ましい。そのような混練装置としては、例えばエクストルーダー、コンティニアスニーダー、ミクストロン、ニーデックス等が挙げられる。
- 15 その中でもエクストルーダーが好ましく用いられる。その例としては、例えばKRCニーダー（（株）栗本鐵工所製）、食品用二軸エクストルーダー（日本製鋼所製）、二軸クッキングエクストルーダー（独W&P社製）等のエクストルーダーが挙げられる。

- 20 連続式の混練装置からマグマを排出する際、その形状としてヌードル状、リボン状、棒状、板状等の任意の形が選べるが、その後の冷却、粉碎等の工程を考慮に入れるとヌードル状またはリボン状に排出するのが好ましい。その際、排出口に付設する多孔板は、孔径2～5mm程度、開孔率10～40%程度のものが好ましく用いられる。

- 25 冷却方法は特に制限されないが、例えば混練装置から排出されるマグマに直接冷風をあてる方法や室温に放置する方法、金属網製のベルト上で冷風により室温程度まで冷却する方法等が採用できる。

得られた含蜜結晶組成物は、粉碎することにより粉末状にする。粉碎方法は、

特に限定されず、通常用いられる粉碎機等で粉碎することができる。

このようにして得られた粉末状の含蜜結晶組成物は例えばGPMの結晶水に相当する程度の水分を含有し、親水性溶媒と混合される。親水性溶媒としてはGPM、GPS-6の溶解性がGPS-1の溶解性よりも小さいものが好ましい。かかる親水性溶媒としては例えば炭素数1～4の脂肪族アルコール、アセトン、炭素数1～3の脂肪族カルボン酸、アセトニトリルおよびピリジンを挙げることができる。これらは1種単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。親水性溶媒としては中でもエタノール、メタノール、アセトンおよびn-プロパノールが好ましく、エタノールがとりわけ好ましい。

- 10 親水性溶媒としてエタノールを使用した場合、エタノールの濃度としては60～90%程度が好ましい。また、混合時の親水性溶媒の量としては、固形分に対して2～10倍量程度が好ましい。攪拌時間および攪拌速度は、例えば6翼タービンを使用して攪拌した場合には、攪拌時間は10～180分程度が好ましく、攪拌速度は10～300rpm程度が好ましい。
- 15 混合後、固形分または沈殿物と液体に分離するには、吸引濾過や遠心分離等の通常行われている分離方法が採用される。分離後の固形分は、必要により乾燥および溶媒を除去した後にそのまま、あるいは通常用いられている造粒機により造粒し、顆粒状とすることができる。

- 20 上記本発明の第1方法によれば、本発明の前記第1含蜜結晶組成物が有利に製造される。

本発明の第1含蜜結晶組成物は、GPS-1を好ましくは0.01～1.5重量%、より好ましくは0.01～1.0重量%で含有する。

次に、本発明の第2製造法および第2含蜜結晶組成物について説明する。

- 25 本発明の第2製造法は、前記第1製造法と次の点で相違する。第1製造法では親水性溶媒と混合する対象がGPM、GPS-6およびGPS-1を含有する固形物であるのに対し、第2製造法ではGPM、GPS-6、場合によってはGPS-1を含有する水溶液であり、市販の還元イソマルチュロースを使用することもできる。この水溶液は固形分として好ましくは約10～90重量%、さらに好

ましくは20～80重量%、特に好ましくは50～70重量%の濃度を有する。水溶液と親水性溶媒との混合に際しては、水溶液中へ親水性溶媒を添加してもよいし、親水性溶媒中へ水溶液を添加してもよい。また、これらを同時に加えて混合することもできる。第2製造法についてここに記載のない事項は第1製造法の記載がそのままあるいは当業者に自明の範囲で変更して適用されるものと理解されるべきである。

上記本発明の第2製造法によれば、本発明の前記第2含蜜結晶組成物、すなわち鱗片状結晶粒子の集合体からなる含蜜結晶組成物が有利に製造される。

本発明の第2含蜜結晶組成物は、GPS-1を含有する場合、その好ましい量としては5重量%以下、より好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下である。

また、本発明の第2含蜜結晶組成物は、60タイラーメッシュ以下の粒径を持つ粒子が、全体の少なくとも70重量%を占めるように粒径を揃えたものが好ましい。また、比表面積は0.5～5.0m<sup>2</sup>/gであるのが好ましく、0.5～2.0m<sup>2</sup>/gを有しているものがより好ましい。

さらに本発明の第2含蜜結晶組成物のかさ密度（固め見掛比重）は、好ましくは0.2～0.6g/ccであり、さらに好ましくは0.3～0.5g/ccの範囲である。

本発明の第2含蜜結晶組成物を500倍ないし1,000倍の走査型電子顕微鏡で観察した際に、鱗片状の結晶構造が認められ、本発明の第1含蜜結晶組成物の原料の固体化物や市販の還元イソマルチュロースと比較すると、明らかに表面構造が異なっていることが確認された。また、X線回折測定装置や示差走査熱量計による測定結果によっても従来のものとは異なる結晶構造を有していると考えられる。

本発明によれば、取扱いが容易で、溶解しやすい、良質な粉末状あるいは顆粒状の含蜜結晶組成物を得ることができる。

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳述する。なお、実施例中、%は重量%を意味する。

## 実施例

## 実施例 1

## (方法)

- (1) GPM、GPS-6、GPS-1、その他の糖類（主としてソルビトール、マンニトール等）を成分比として、56.0%、37.5%、3.0%、3.5% 含んでなる糖アルコール混合溶液を固形分濃度94%まで濃縮し、この溶液を120℃に保ちながら、全量に対して20%量の種結晶（商品名：ISOMALT Type M、パラチニット社製；固形分中にGPM約52.3%、1,6-GPS約47.1%を含む直径0.5～4.5mmの球状の固体を粉碎したもの）と共に連続式密閉ニーダー（S2-KRCニーダー：(株)栗本鐵工所製、ジャケット温度10℃、回転数60rpm）に投入して混練・冷却した。混練物は直径5mmの多孔板を通して18kg/hrの速度で押出し、押出された成型物は冷却後、粉碎機（POWER MILL (TYPE P-3)：(株)昭和化学機械工作所製）により粉碎して水分含量5.7%の粉末状含蜜結晶組成物とした。
- (2) 上記(1)で得た粉末状含蜜結晶組成物100gをフラスコ中にあらかじめ入れておいた350gの80%エタノール水溶液に投入し、30℃で30分間攪拌し、攪拌後のスラリーを吸引濾過により固形分（粉末）と液体に分離した。回収した固形分を60℃の乾燥機中で180分間乾燥することにより溶媒を除去し、吸湿性のない粉末状含蜜結晶組成物を得た。

## 20 (結果)

得られた粉末状含蜜結晶組成物の糖組成、固形分濃度および固形分収率を表1に示した。

表 1

|       | 糖組成 (%・固形分)    |                |              |        | 固形分 (%) | 固形分収率 (%) |
|-------|----------------|----------------|--------------|--------|---------|-----------|
|       | GPM            | GPS-6          | GPS-1        | その他の糖類 |         |           |
| 原料    | 56.0           | 37.5           | 3.0          | 3.5    | 94.3    | —         |
| 実施例 1 | 59.4<br>(59.8) | 39.1<br>(39.3) | 0.9<br>(0.9) | 0.6    | 94.0    | 89.0      |

※表中の ( ) 内の数値は GPM、GPS-6、GPS-1 の比率

## 実施例 2

## (方法)

実施例 1 で用いた原料糖アルコール溶液を固形分濃度 60 % まで濃縮した水溶液 155.5 g を 590.9 g の 88 % エタノール水溶液中に添加した (最終エ  
5 タノール濃度は 80 %)。30℃で 30 分間攪拌後、吸引濾過により沈殿物と液体とに分離した。回収した沈殿物を実施例 1 と同様に乾燥し、吸湿性のない粉末状含蜜結晶組成物を得た。

## (結果)

得られた粉末状含蜜結晶組成物の糖組成、固形分率および固形分収率を表 2 に  
10 示した。

表 2

|       | 糖組成 (%・固形分)    |                |              |        | 固形分 (%) | 固形分収率 (%) |
|-------|----------------|----------------|--------------|--------|---------|-----------|
|       | GPM            | GPS-6          | GPS-1        | その他の糖類 |         |           |
| 原料    | 56.0           | 37.5           | 3.0          | 3.5    | 60.0    | —         |
| 実施例 2 | 60.3<br>(58.6) | 41.9<br>(40.7) | 0.7<br>(0.7) | 2.8    | 99.0    | 81.8      |

※表中の ( ) 内の数値は GPM、GPS-6、GPS-1 の比率

## 実施例 3

## 15 (方法)

実施例 1 で用いた原料糖アルコール溶液を固形分濃度 70 % まで濃縮した水溶液 63.5 g を 30℃まで冷却した後、該水溶液中に 60 分かけて 136.5 g の 91.2 % エタノール水溶液中を攪拌しながら添加した (最終エタノール濃度は 80 %)。エタノール水溶液添加後、遠心濾過により沈殿物と液体とに分離した。  
20 回収した沈殿物を実施例 1 と同様の方法で乾燥し、吸湿性のない粉末状含蜜結晶組成物を得た。

## (結果)

得られた粉末状含蜜結晶組成物の糖組成、固形分率および固形分収率を表 3 に示した。

表 3

|     | 糖組成 (%・固形分)    |                |              |        | 固形分 (%) | 固形分収率 (%) |
|-----|----------------|----------------|--------------|--------|---------|-----------|
|     | GPM            | GPS-6          | GPS-1        | その他の糖類 |         |           |
| 原料  | 56.0           | 37.5           | 3.0          | 3.5    | 60.0    | —         |
| 実施例 | 57.6<br>(61.3) | 35.6<br>(37.9) | 0.8<br>(0.8) | 6.0    | 93.8    | 90.5      |

※表中の ( ) 内の数値は GPM、GPS-6、GPS-1 の比率

実施例 4 および比較例 1、2

## 5 (方法)

実施例 2 で得られた粉末状含蜜結晶組成物、実施例 1 で用いた原料糖アルコール混合溶液を固体化したもの（組成物 X）および市販の還元イソマルチュロース粉末（組成物 Y）のそれぞれを 60 秒間 P t - P b 蒸着したものを、走査型電子顕微鏡（S-4300：日立製作所製）により、1 k V の電圧下で観察した。

## 10 (結果)

実施例 2 で得られた含蜜結晶組成物は、均質な鱗片状の結晶からなることを確認した。500 倍および 1,000 倍の倍率で撮影した電子顕微鏡による図面をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。図 3、図 4（比較例 1）および図 5、図 6（比較例 2）も示した。

## 15 実施例 5 および比較例 3、4

実施例 2 で得られた粉末状含蜜結晶組成物、組成物 X および組成物 Y のそれぞれを粉碎、篩別して、60 メッシュの篩を通過させたものについて、比表面積およびかさ密度（固め見掛比重）を測定した。

(方法)

## 20 ・比表面積

サンプルを室温で 1 時間乾燥後、モノソープ MS-17（ユアサアイオニクス（株）製）を用いて測定した。

## ・かさ密度（固め見掛比重）

パウダテスタ（P T-N：ホソカワミクロン（株）製）を用いて測定した（タ

ッピング回数180回)。

(結果)

得られた結果を表4に示した。

表 4

5

|   | 実施例 5  | 比較例 3  | 比較例 4  |
|---|--------|--------|--------|
| 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )            | 0. 9 1 | 0. 1 4 | 0. 4 0 |
| かさ密度 ( $\text{g}/\text{cc}$ )<br>(固め見掛比重) | 0. 4 1 | 0. 6 5 | 0. 7 9 |

※各値はそれぞれ3回の測定値の平均値を示した。

#### 試験例

(X線回折測定装置による測定)

- 10 実施例2で得られた粉末状含蜜結晶組成物、比較例1の含蜜結晶組成物および比較例2の還元イソマルチュロース粉末のそれぞれをX線回折測定装置 (Mini Flex : 理学製) を用いて、走査軸  $\theta/2\theta$ 、測定角度  $3\sim 90^\circ$ 、サンプリング軸  $0.01^\circ$  にて測定した。測定結果を図7、図8および図9に示す。

(示差走査熱量計による測定)

- 15 実施例1および2で得られた粉末状含蜜結晶組成物、比較例1の含蜜結晶組成物および比較例2の還元イソマルチュロース粉末のそれぞれをあらかじめ常温・真空下で1時間乾燥した後、密封試料容器 (Ag製、 $15\mu\text{l}$ ) に入れ、示差走査熱量計 (DSC6200型 : セイコーインスツルメント社製) により、温度範囲  $30\sim 200^\circ\text{C}$ 、昇温速度  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で測定した。測定結果を図10
- 20 に示す。図10中、記号A、B、CおよびDは、それぞれ組成物Y、組成物X、実施例1で得られた含蜜結晶組成物および実施例2で得られた含蜜結晶組成物を表している。

- 本発明によれば、極めて短時間に、小さな設備でかつ省力化しやすく、手間のかからない方法で、吸湿性が殆ど無く、取り扱いが容易で、溶解しやすい、GPM
- 25 MおよびGPS-6、場合によりさらに少量のGPS-1を含有する含蜜結晶組



成物を提供することができる。

## 請求の範囲

1.  $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0.01~1.99重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する含蜜結晶組成物（ただし、上記重量%は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールの合計重量を基準とする）。  
5
2. 50~98重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、1~50重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0.01~1.99重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する含蜜結晶組成物（ただし、上記重量%は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび $\alpha$ -  
10 D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールの合計重量を基準とする）。  
15
3.  $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを0.01~1.5重量%含有する請求項1または2に記載の含蜜結晶組成物。
4.  $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールを含有する鱗片状の含蜜結晶組成物。  
20
5. 比表面積が0.1~5.0 m<sup>2</sup>/gである請求項4に記載の含蜜結晶組成物。
6. 50~80重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-マンニトール、1~50重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 6-ソルビトールおよび0.01~20重量%の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1, 1-ソルビトールを含有する組成物を混練機に供給し、混練・冷却することによって製造された組成物を、親  
25

水性溶媒と混合し、固形分と液体とを分離することを特徴とする含蜜結晶組成物の製造方法（ただし、上記重量％は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-ソルビトールの合計重量を基準とする）。

5

7. 50～80重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-マンニトール、1～50重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，6-ソルビトールおよび0.01～20重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-ソルビトールを含有する組成物を細長い冷却・混練ゾーンを有する押出機に供給し、混練・冷却後、多孔板を通して押出し、押出された成型物を冷却後に粉碎することによって製造された粉末状の含蜜結晶組成物を、親水性溶媒と混合し、固形分と液体とを分離することを特徴とする含蜜結晶組成物の製造方法（ただし、上記重量％は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-ソルビトールの合計重量を基準とする）。

10  
15

8. 50～80重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-マンニトール、1～50重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，6-ソルビトールおよび0～20重量％の $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-ソルビトールを含有する水溶液を、親水性溶媒と混合し、生成した沈殿物と液体とを分離することを特徴とする含蜜結晶組成物の製造方法（ただし、上記重量％は $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-マンニトール、 $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，6-ソルビトールおよび $\alpha$ -D-グルコピラノシド-1，1-ソルビトールの合計重量を基準とする）。

20

9. 親水性溶媒がエタノールである請求項6、7および8のいずれかに記載の含蜜結晶組成物の製造方法。

25

10. 親水性溶媒が濃度60～90％のエタノール水溶液である請求項6、7お

よび 8 のいずれかに記載の含蜜結晶組成物の製造方法。

1 1. 請求項 6、7 および 8 のいずれかに記載の製造方法によって製造された請求項 1、2 および 3 のいずれかに記載の含蜜結晶組成物。

5

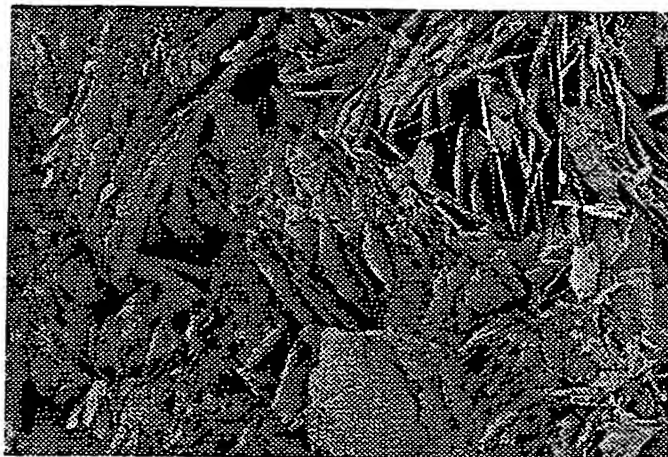
1 2. 請求項 8 に記載の製造方法によって製造された請求項 4 または 5 に記載の含蜜結晶組成物。

1 / 5

図 1



図 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2 / 5

図 3

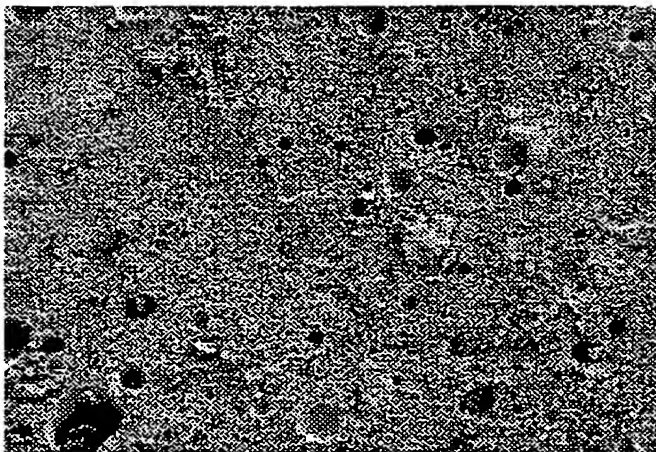
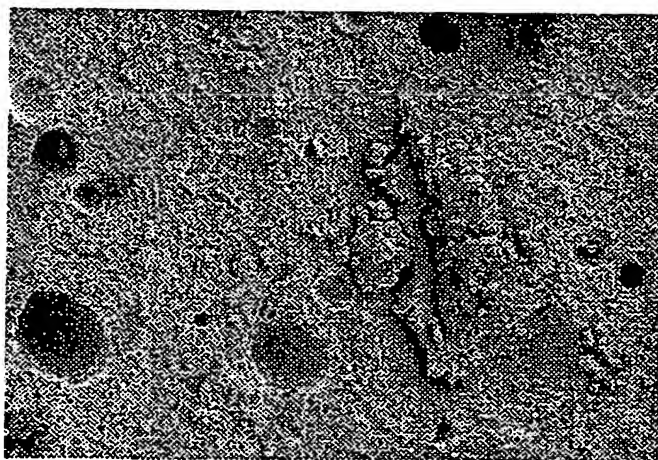


図 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



3 / 5

図 5

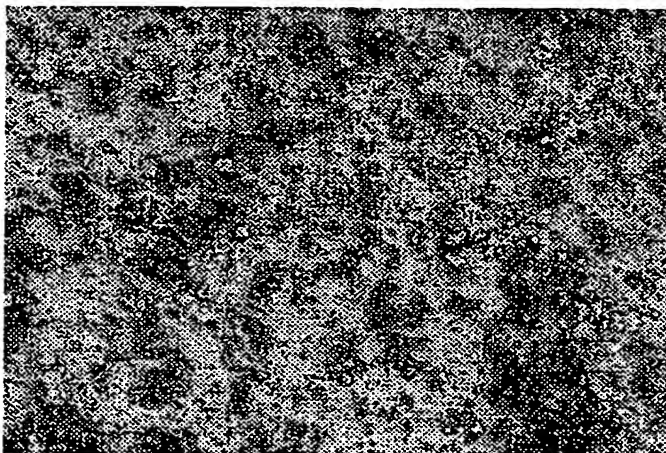
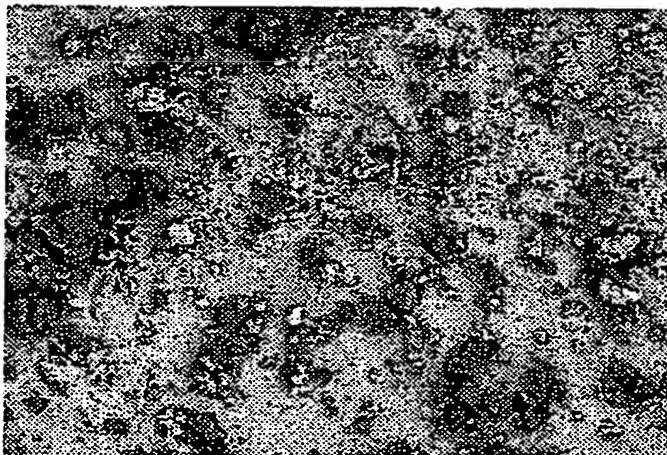


図 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4 / 5

図 7

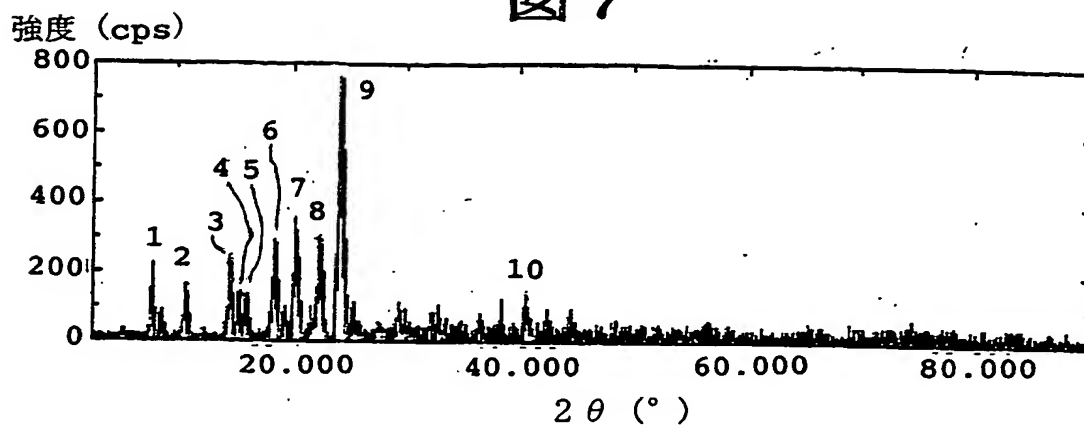


図 8

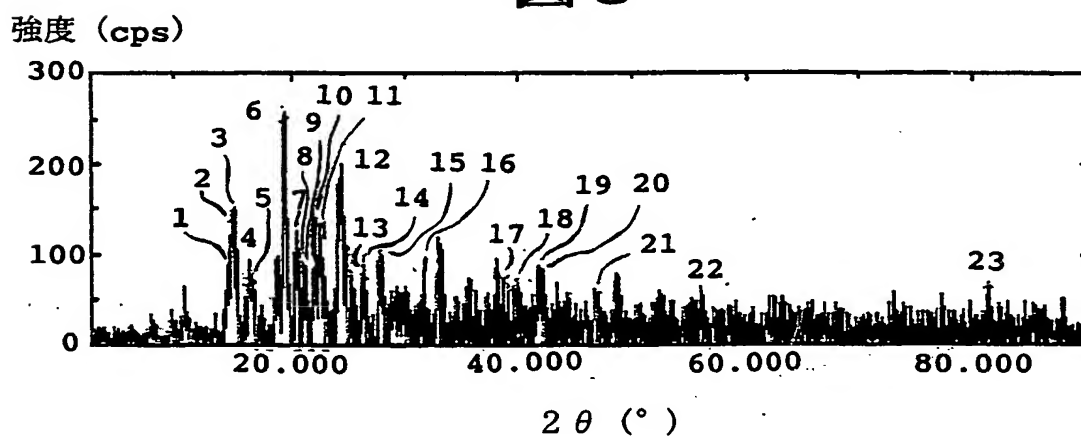
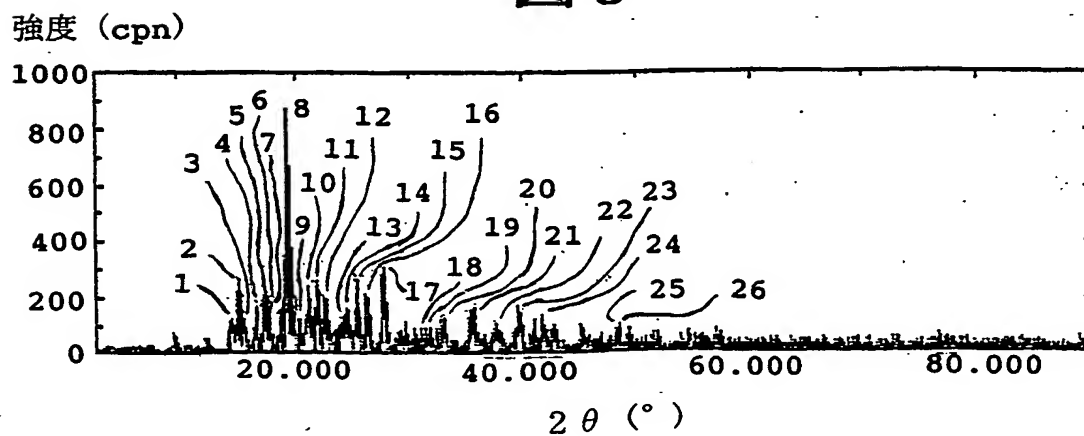


図 9

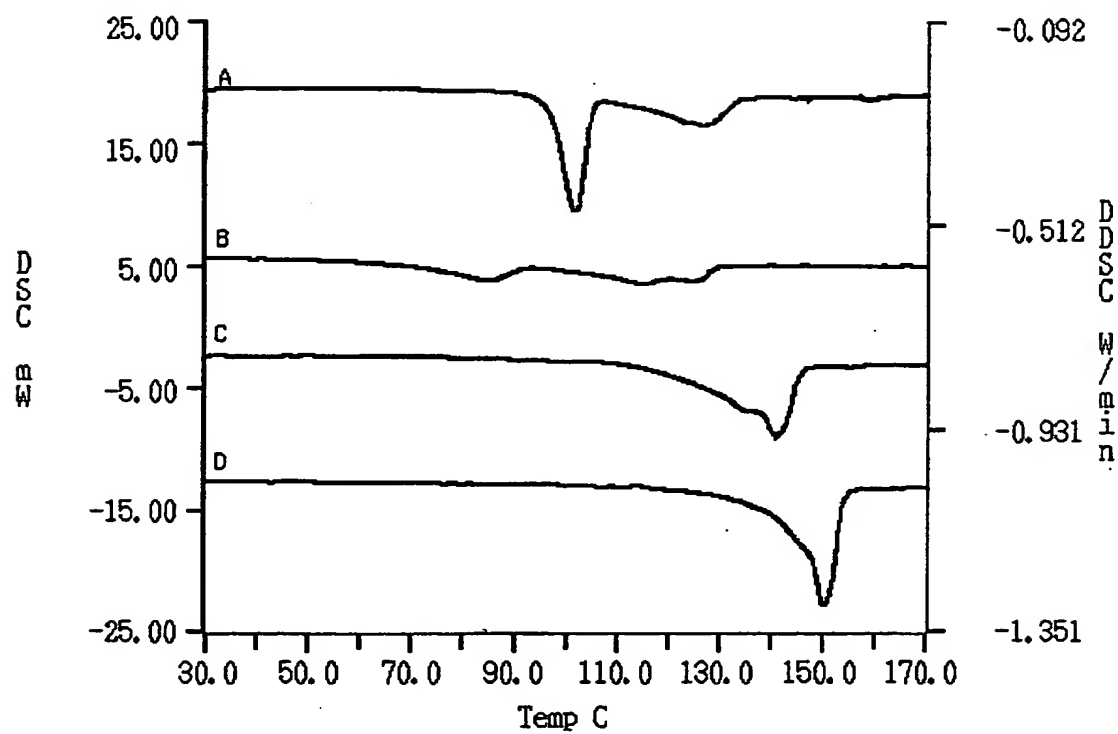


差替え用紙 (規則26)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5 / 5

10



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | EP 152779 A2 (Bayer AG),<br>28 August, 1985 (28.08.85),<br>& DE 3403973 A & JP 60-181094 A<br>& US 4684720 A   | 1-12                  |
| A         | EP 625578 A1 (Suedzucker AG),<br>23 November, 1994 (23.11.94),<br>& AU 9461940 A & JP 07-051079 A<br>& US 5578339 A  | 1-12                  |
| A         | JP 07-241174 A (Mitsui Sugar Co., Ltd.),<br>19 September, 1995 (19.09.95),<br>(Family: none)   | 1-12                  |
| A         | JP 62-148496 A (Mitsui SEITO),<br>02 July, 1987 (02.07.87) (Family: none)  | 1-12                  |
| A         | SCHIWECK. H., "Palatinit®-Herstellung, technologische<br>eigenschaften und analytik palatinithaltiger<br>lebensmittel", Alimenta, (1980), Vol.19, No.1,<br>pages 5 to 16 | 1-12                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>31 July, 2001 (31.07.01) | Date of mailing of the international search report<br>14 August, 2001 (14.08.01) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                        | Authorized officer   |
| Facsimile No.   | Telephone No.  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>7</sup> A23L1/09, A23L1/236, C13F3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JICSTファイル(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | EP 152779 A2 (BAYER AG) 28.8月.1985(28.08.85)<br>& DE 3403973 A & JP 60-181094 A & US 4684720 A       | 1-12             |
| A               | EP 625578 A1 (SUEDZUCKER AG) 23.11月.1994(23.11.94)<br>& AU 9461940 A & JP 07-051079 A & US 5578339 A | 1-12             |
| A               | JP 07-241174 A (MITSUI SUGAR CO. LTD.) 19.9月.1995(19.09.95)<br>(ファミリーなし)                             | 1-12             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
31.07.01

国際調査報告の発送日

14.08.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
上條 肇



4B

3037

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 62-148496 A (MITSUI SEITO) 2.7月.1987(02.07.87)<br>(ファミリーなし)  | 1-12             |
| A                     | SCHIWECK.H. Palatinit®-Herstellung, technologische<br>eigenschaften und analytik palatinithaltiger lebensmittel.<br>Alimenta 1980, Vol.19, No.1, pages 5-16 | 1-12             |